

Mikrobestimmung, selektive Abtrennung und Anreicherung von Uran mittels Schiffscher Basen

Von Priv.-Doz. Dr. ERNST BAYER

(teilweise mitbearbeitet von Dipl.-Chem. H. MÖLLINGER*)

Institut für Organische Chemie, T. H. Karlsruhe

Organische Komplexbildner neigen zur Ausbildung sehr stabiler Uran-Komplexe, welche stabiler sind als die entspr. Nickel- und Kobalt-Verbindungen. Dies kann sowohl zur spezifischen Uran-Bestimmung als auch zur selektiven Anreicherung und Abtrennung des Uranyl-Ions von anderen Metallionen benutzt werden. Mit Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) läßt sich spezifisch bis zu 1 γ U/ml photometrisch als rotvioletttes Dioxo-glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-uran(VI) bestimmen. Durch Einbau der komplexbildenden Gruppierung des Glyoxal-bis(2-hydroxyanils) in Makromoleküle werden makromolekulare Komplexbildner erhalten, welche ähnlich Kationenaustauschern, aber unvergleichlich selektiver, zur Anreicherung und Abtrennung des Urans geeignet sind. Die makromolekularen Komplexbildner werden mit verd. Säuren regeneriert. Es werden Anreicherungen beschrieben, bei denen Uran selbst bei 100000-fachem Überschuß von anderen Metallionen selektiv abgetrennt wird.

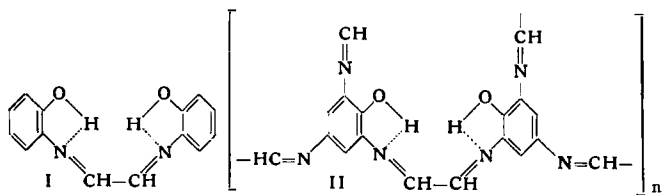
Verbindungen mit der Gruppierung des Glyoxal-bis(2-hydroxyanils) zeichnen sich durch ihre besonderen Metallbindungseigenschaften aus¹⁾. Sowohl die Stammsubstanz Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) (I) als auch besonders makromolekulare Verbindungen mit der gleichen komplexbildenden Gruppierung²⁾ (z. B. II) sind nach unseren Untersuchungen wegen ihrer selektiven Aufnahme von Metallen zur Anreicherung, Trennung und Bestimmung von Schwermetallen geeignet³⁾.

von welchem P. Pfeiffer und Mitarb.⁸⁾ noch angenommen hatten, daß dessen Uran-Komplex sich nicht durch hohe Stabilität auszeichne.

Photometrische Mikrobestimmung von Uran

mitbearbeitet v. H. Möllinger

Kobalt-, Kupfer-, Nickel-, Zink-, Cadmium- und Mangan-Komplexe des Glyoxal-bis(2-hydroxyanils) sind in Wasser und organischen Lösungsmitteln, außer in Pyridin, schwer löslich. Hingegen löst sich Dioxo-glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-uran(VI) in Wasser, Chloroform und Alkoholen. Auf Grund dieser Eigenschaft wird das Uran schon bei der Bildung der Komplexe in spezifischer Reaktion von einer ganzen Reihe von Begleitmetallen abgetrennt. Die Lösungen des Uran-Komplexes sind violettblau und eignen sich zur kolorimetrischen oder spektralphotometrischen Bestimmung. Wie aus dem Lichtabsorptionsspektrum des Dioxo-glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-urans(VI) in Abb. 1 zu ersehen



Besonders fest wird das Uranyl-Ion an diese Substanzen gebunden. Von den untersuchten Metallen übertrifft lediglich der Kupfer-Komplex die Stabilität des Uran-Komplexes. Die als typische Komplexbildner angesehenen Kobalt- und Nickel-Ionen bilden vergleichsweise wesentlich weniger stabile Komplexe. Über die Uran-Komplexe mit anorganischen Liganden liegen Untersuchungen von Chernyaev⁴⁾ vor. Danach zählt dieses Element nicht zu den besonders stabilen Komplexbildnern. Die Stabilität des Uran-Komplexes III erscheint daher überraschend.

Eingehendere Untersuchungen zeigten jedoch, daß verschiedene organische Liganden, auch in Form makromolekularer Komplexbildner⁵⁾, Uranyl-Ionen sehr fest zu binden vermögen. Es seien hier angeführt: Hydroxamsäuren⁶⁾, o-Diphenole⁷⁾ und Salicylaldehyd-äthylendiimin⁸⁾,

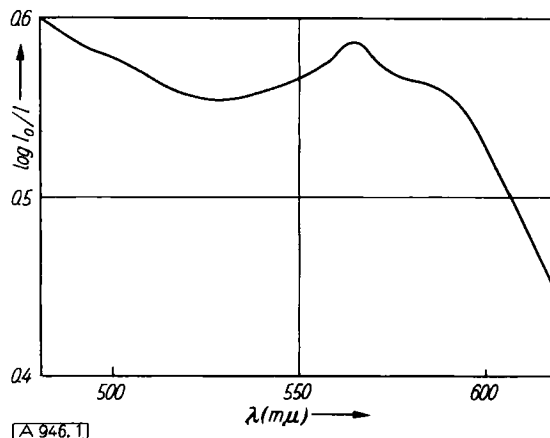


Abb. 1. Lichtabsorptionsspektrum des Dioxo-glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-urans(VI) in Wasser/Methanol 2:8

ist, liegt das Absorptionsmaximum in wäßriger Lösung bei 565 $m\mu$. Die Komplexbildung und Entwicklung der spektralphotometrisch bei 565 $m\mu$ gemessenen Farbe ist bei Zugabe einer methanolischen Lösung des Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-Reagens zur wäßrigen Uransalz-Lö-

* Anlässlich eines Gastaufenthaltes von H. M. an der Bundesforschungsanstalt für Rebenezüchtung.

¹⁾ E. Bayer, Chem. Ber. 90, 2325 [1957]; vgl. diese Ztschr. 69, 107 [1957].

²⁾ E. Bayer, Chem. Ber. 90, 2785 [1957]; vgl. diese Ztschr. 69, 240 [1957].

³⁾ Vgl. Engl. Pat. 803-199; Franz. Pat. 727 759; Belg. Pat. 553 361; DBP. und USP. angem.

⁴⁾ Report on Geneva Atomic Energy Conference 1958 von Chernyaev u. Mitarb. A/Conf. 15/P/2138.

⁵⁾ Eine Übersicht über natürlich vorkommende und synthetisch hergestellte makromolekulare Komplexbildner ist in Aussicht genommen; vgl. auch E. Bayer, Experientia 12, 365 [1956].

⁶⁾ E. Bayer, Habilitationsarbeit Nat.-math. Fakultät der T. H. Karlsruhe 1957.

⁷⁾ E. Bayer, Chem. Ber. 91, 1115 [1958].

⁸⁾ P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke u. T. Tsumaki, Liebigs Ann. Chem. 503, 84 [1933]; P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl u. H. Thielert, J. prakt. Chem. N. F. 149, 217 [1937]; P. Pfeiffer, H. Thielert u. H. Glaser, ebenda 152, 145 [1939].

sung in einem Wasserbad von 80–95 °C in 10 min vollständig und auch bei 3 h Stehenlassen bei Raumtemperatur verändert sich die Extinktion dieser blauen Lösungen nicht mehr. Abb. 2 zeigt, daß der durch die Zugabe des in Methylalkohol gelösten Reagens bewirkte Methanol-Zusatz innerhalb weiter Grenzen keinen Einfluß auf die Ausbildung der Farbe hat.

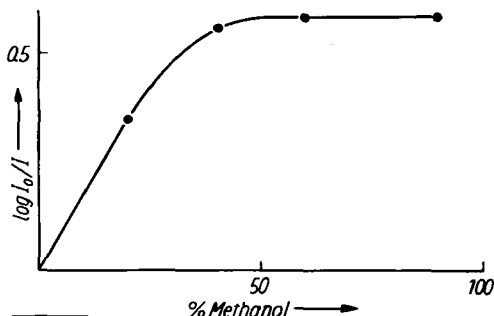


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion (565 mμ) des Dioxoglyoxal-bis(2-hydroxyanil)-urans(VI) von zugesetzter Menge Methanol

Da bereits bei der präparativen Gewinnung ein Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf die Bildung des Uran-Komplexes festgestellt worden war, wurde genauer untersucht, welches p_H die zu untersuchenden Uransalz-Lösungen aufweisen müssen. Der Abb. 3 ist zu ent-

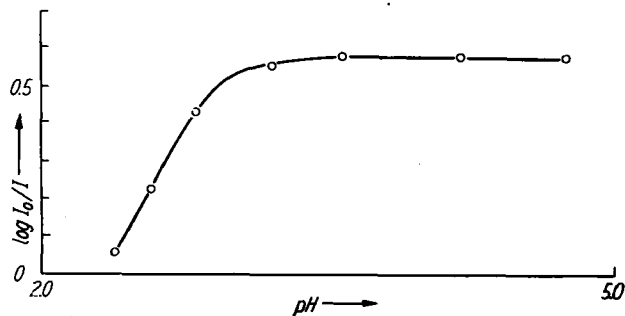


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion des Dioxo-glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-urans(VI) vom p_H -Wert

nehmen, daß die Entwicklung der Farbe des Uran-Komplexes zwischen $p_H = 3,4$ bis $5,0$ unabhängig von der Wasserstoffionen-Konzentration ist. Uransalz-Lösungen mit geringeren p_H -Werten als $3,4$ müssen vor der Bestimmung abgepuffert werden.

Nach der wiedergegebenen Vorschrift wird mit Uransalz-Lösungen bekannten Uran-Gehaltes die Eichkurve aufgestellt (Abb. 4). Im Bereich von 1 bis 20γ U je ml ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Nach 10 min ist die Bil-

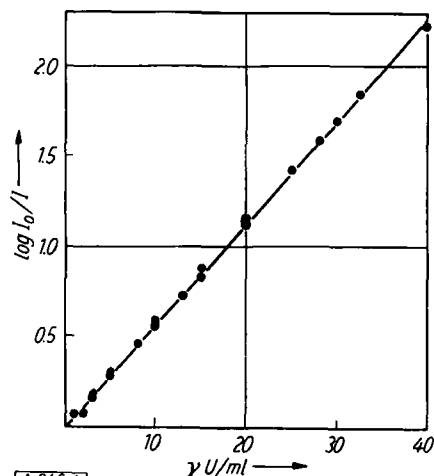


Abb. 4. Eichkurve zur kolorimetrischen Bestimmung von Uran als Dioxo-glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-uran(VI)

dung des rotvioletten Dioxo-glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-urans(VI) beendet. Bei längerem Stehen blassen die Lösungen langsam aus, so daß es sich empfiehlt, innerhalb von 3 h die Extinktion zu messen.

Da der Komplexbildner Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) selektiv nur einige Metalle der Nebengruppen des Periodensystems bindet, wird die Bestimmung durch die Anwesenheit selbst größerer Mengen Alkali- und Erdalkalitionen nicht gestört. Eine weitere Spezifität der Reaktion auf Uran ist dadurch gegeben, daß von den geprüften Schwermetallen nur noch Kupfer stärker an Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) gebunden wird als Uran. Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium usw. dürfen somit gegenüber Uran in 10000fachem Überschuß vorhanden sein. Darüber hinaus sind etwaige mit überschüssigem Reagens gebildete Komplexe im Gegensatz zur Uran-Verbindung in Methanol unlöslich, fallen aus und stören somit nicht die Bestimmung. Auch Kupfer stört die Entwicklung der Farbe des Uran-Komplexes nicht, wenn die Kupfer-Konzentrationen nicht höher als die Uran-Konzentrationen sind. Hier fällt der sich zuerst bildende, stabile Kupfer-Komplex aus. Eisen(III) und Vanadium(V) stören nicht, sofern der Gehalt an diesen Metallen nicht 5mal höher liegt, als die in der zu bestimmenden Lösung vorhandene Uran-Menge. Die letztgenannten Metalle konkurrieren nicht um die komplexbildende Gruppierung, sondern zerstören diese in höheren Konzentrationen.

Arbeitsvorschrift:

a) Standardlösung: Wäßrige Lösung von Uranylacetat mit einem Uran-Gehalt von 10γ U/ml. — b) Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)-Reagenz: 100 mg Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) werden in 100 ml Methanol von 50 °C gelöst, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Solche Lösungen sollen nicht länger als 2 Tage aufbewahrt werden. (Darstellung des Reagens vgl.¹⁾). — c) Acetat-Puffer $p_H = 4,62$ (Merck, AG.).

Eichkurve

1 bis 4 ml Lösung a) werden mit 3 ml Reagenz b) 10 min im Reagenzglas in einem Wasserbad von 90 bis 95 °C erhitzt. Darauf läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, gießt in einen 10 ml-Meßkolben, spült 2 mal mit 1 ml Methanol nach und füllt mit Methanol bis zur Marke auf. Innerhalb 3 h wird die Extinktion bei 565 mμ spektralphotometrisch gemessen. Gemäß der Eichkurve (vgl. Abb. 4) berechnet sich der Uran-Gehalt aus der erhaltenen Extinktion nach:

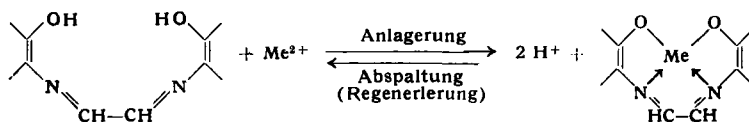
$$\gamma \text{ U/ml} = 17,8 \cdot \log \frac{I_0}{I}$$

Bestimmungsvorschrift

0,1 bis 4 ml der insgesamt 5–200 γ Uran enthaltenden Lösung werden mit 3 ml Reagenz b) und 0,7 ml Acetat-Puffer versetzt und nach der bei der Aufstellung der Eichkurven wiedergegebenen Arbeitsvorschrift weiter behandelt. Aus der Extinktion berechnet sich nach der angegebenen Gleichung der Uran-Gehalt. Es darf nicht mehr Acetat-Puffer zugesetzt werden, da größere Gehalte an Acetat-Ionen die Bestimmung stören.

Uran-Anreicherung mit Poly(glyoxal-triaminophenol)

Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) bindet selektiv nur Schwermetalle und unter diesen wiederum besonders fest Uran und Kupfer. Entsprechend sind auch die durch Polykondensation von Triaminophenol und Glyoxal erhaltenen makromolekularen Komplexbildner (II)²⁾ für die Uran-Bindung hervorragend geeignet. Vergleichbar Kationenaustauschern, lassen sich einmal gebundene Metalle mit verdünnten Mineralsäuren wieder eluieren, wobei die reversible Gleichung



sowohl Anlagerung als auch Abspaltung beschreibt. Je nach der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion (Komplexkonstante) benötigt man eine mehr oder minder große Säurekonzentration, um das Metall wieder abzuspalten. In der Reihe Cu, UO_2 , Ni, Co nimmt die Komplexstabilität ab.

Es muß darauf geachtet werden, daß die komplexbildenden Funktionen nicht irreversibel verändert werden. So dürfen die hier beschriebenen Produkte nicht mit Alkali ($p_H > 9$) und mit starken Säuren ($p_H < 1$) behandelt werden, da sonst die makromolekularen *Schiffschen* Basen gespalten werden und damit makromolekularer Zustand und komplexbildende Gruppierung zerstört werden.

Da die makromolekularen Komplexbildner nicht als starke Elektrolyte aufzufassen sind, tritt der für Ionenaustauscher gültige Mechanismus in den Hintergrund und für die Metallbindung ist lediglich die Komplexkonstante maßgeblich. Hiermit übereinstimmend werden Alkali- und Erdalkali-Ionen überhaupt nicht von diesen Komplexbildnern angelagert.

Die Anlagerung des Urans an Poly-glyoxal-triaminophenol ist sowohl im Suspensions-Verfahren („batch“-Verfahren) als auch im Säulenfiltrationsverfahren möglich. Insgesamt kann 1 g des makromolekularen Komplexbildners bis zu 250 mg Uran binden. Die Aufnahme ist genügend schnell. So werden bei Suspension überschüssigen makromolekularen Komplexbildners in Uransalz-Lösungen in den ersten 5 min 50 % des Urans gebunden und die restlichen 50 % in weiteren 25 Minuten. Im Säulenfiltrationsverfahren wird (s. Versuchsteil) bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1–5 ml/min (1 mg U/ml) das Uran quantitativ aufgenommen. Die Regenerierung und Wiedergewinnung gelingt mit verd. Salzsäure (p_H 1,0 bis 2,0) entweder im Suspensionsverfahren oder im Säulenfiltrationsverfahren. Selbst aus sehr stark verdünnten Lösungen und bei Gegenwart vieler anderer Kationen wird Uran selektiv gebunden und angereichert. Durch Elution mit Salzsäure läßt sich das auf der Säule angereicherte Uran wieder in Lösung bringen. Unter gleichen Bedingungen wird Uran auch von anderen Alkali- und Erdalkali- sowie von Schwermetallen wie Zink, Cadmium, Mangan usw. abgetrennt. Zur Abtrennung vom Nickel und Kobalt empfiehlt es sich, den makromolekularen Komplexbildner nicht im Überschuß anzuwenden, da sowohl Kobalt als auch Nickel, wenn auch nicht so stark wie Uran, gebunden werden. Eine mittels dieser Kondensationsprodukte ausgeführte einfache Kobalt/Nickel-Trennung wird an anderer Stelle beschrieben.

Die Brauchbarkeit der makromolekularen Komplexbildner für technische Uran-Anreicherungen und technische Kobalt/Nickel-Trennungen wird geprüft. Das unten beschriebene Kondensationsprodukt ist hierzu weniger geeignet, da es gegen stärkere Mineralsäuren nicht beständig ist. Durch geeignete Kondensationsbedingungen können jedoch stabilere Kondensationsprodukte erhalten werden^{3, 9)}.

Über die Darstellung makromolekularer Komplexbildner mit der Gruppierung des Glyoxal-bis(2-hydroxy-anils) ist früher berichtet worden²⁾; Ausgangsprodukte sind Triaminophenol und Glyoxal¹⁰⁾.

Folgende Arbeitsvorschrift hat sich sehr bewährt: 62,0 g 2.4.6-Triamino-phenol-trihydrochlorid werden in 1300 cm³ Wasser unter Stickstoff-Atmosphäre in einem 3-l-Rundkolben gelöst. Danach werden 250 cm³ 1 n NaOH zugegeben. Nach Zugabe von 550 cm³ 40proz. wäßriger Glyoxal-Lösung (10 molarer Überschuß)

⁹⁾ Unveröffentlichte Versuche.

¹⁰⁾ Den Chemischen Werken Hüls AG., Marl, Krs. Recklinghausen und der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh., danke ich für die Überlassung von Glyoxal.

wird unter Einleiten von Rein-Stickstoff 1 h unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit fällt das schwarze Kondensationsprodukt in einer gel-artigen, hochviscosen Form aus. Die heiße Lösung wird in einer hochoberigen Zentrifuge (7500 U/min) abgeschleudert, der Rückstand 4 mal mit je 1 l dest. Wasser gewaschen. Das abzentrifugierte zähe Gel wird durch Absaugen auf einer Nutsche ($r = 20$ cm) von Wasser weitgehend befreit und mehrere Tage bei 2 Torr über mehrmals gewechselten Natriumhydroxyd-Plätzchen getrocknet. Ausbeute 81 g trockenes, gekörntes Kondensationsprodukt. Der nach dieser Vorschrift dargestellte makromolekulare Komplexbildner eignet sich zur Beschickung von Säulen (Korngrößen von 1 bis 10 mm). Da bei der Kondensationsreaktion neben der Ausbildung einer polymeren *Schiffschen* Base außerdem noch Vernetzung durch Glyoxal eintritt, wird das Kondensationsprodukt Poly-glyoxal-triaminophenol (abgekürzt Poly-TAPG) benannt.

Metallbeladungskapazitäten (= Aufnahme von g Metall je 100 g Komplexbildner (Best. vgl.²⁾): Kupfer: 6,25; Uran: 27,50; Nickel: 3,90; Kobalt: 4,00.

Vor Einfüllen in die Säulen muß das Produkt in destilliertem Wasser stehen bis es aufgequollen ist.

Uran-Anreicherung und Uran-Abtrennung

100 g nach obiger Arbeitsvorschrift erhaltenes Poly-(glyoxal-triaminophenol) werden in einem 500-ml-Erlenmeyer-Kolben mit etwa 300 cm³ dest. Wasser übergossen und zur Vorquellung etwa 1 h stehen gelassen. Danach wird eine Glassäule (2-30 cm) mit dem makromolekularen Komplexbildner gefüllt, wobei Luftblasen zu vermeiden sind. Nach Spülen mit etwa 1 l dest. Wasser ist die Säule gebrauchsfertig.

Uran-Bindung: Die Uranylsalz enthaltenden, wäßrigen Lösungen (z. B. 100 mg Uranylacetat in 100 ml) werden über die Säule gegeben (Durchtropfgeschwindigkeit 0,5 bis 3 cm³/min). Das Uran wird quantitativ gebunden; Alkali- oder Erdalkalisalze werden von der Säule nicht festgehalten. Mit 50 ml dest. Wasser wird nachgewaschen und zur Elution gibt man 100 ml Salzsäure (p_H 1,0 bis 1,5) über die Säule. Das Uran wird quantitativ abgespalten und die Säule ist nach Waschen mit 50 bis 150 ml Wasser regeneriert.

Uran-Anreicherung aus verd. Lösungen. Über eine mit Poly-(glyoxal-triaminophenol) gefüllte Glassäule (4-30 cm) werden 50 l einer Lösung mit insgesamt 0,05 g Uran, 1000 g NaCl und 100 g CaCl_2 gegeben (20–25 ml/min). Das Uran wird quantitativ angelagert und von den anderen Ionen abgetrennt. Die Elution des Urans gelingt mit Salzsäure nach obiger Vorschrift.

Zur Regenerierung im Suspensionsverfahren wird der mit 100 ml gewaschene, das Uran enthaltende makromolekulare Komplexbildner in 100 ml Salzsäure vom p_H 1,0 suspendiert, 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt und danach die das Uran enthaltende Lösung durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Um das Uran quantitativ zu entfernen wird nochmals mit 100 ml HCl (p_H 1,0) diese Operation wiederholt. Etwa 85 % des angelagerten Urans sind in der ersten 100-ml-Fraktion, so daß ein Anreicherungsgrad von etwa 1:500 erzielt worden ist.

Das Uran wird nach der in dieser Arbeit gegebenen Vorschrift oder als Peroxo-Komplex nach O. Hackl¹¹⁾ bestimmt.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für die Gewährung von Mitteln. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt/Main, danke ich für die Unterstützung.

Eingegangen am 26. Februar 1959 [A 946]

¹¹⁾ O. Hackl, Z. analyt. Chem. 119, 321 [1940].

Berichtigung

In meiner Arbeit „Chemie des Poloniums“ (diese Ztschr. 71, 289 [1959]) sind im Absatz „Polonium-acetonyletonate“ (S. 297, linke Spalte) die Sauerstoff-Atome in den Struktur-Formeln I und II durch Carbonyl-Gruppen zu ersetzen. Entsprechend muß es in den Summenformeln (Zeile 2, 5 und 7 des Absatzes) C_5 statt C_3 heißen. Das Zitat Bagnall¹²⁴⁾ ist in Bagnall und Mitarb.^{26, 96, 102)} zu ändern.

F. Weigel [A 964]